

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE. — N° 53

Contribution à l'Étude

DES

Eaux sulfureuses de Digne

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(SECTION DE PHARMACIE)

Présentée et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie

Le 19 Décembre 1908

PAR

MATHIEU-MARIUS CHASPOUL

Né à Digne (Basses-Alpes), le 21 Mars 1874



LYON

IMPRIMERIE PAUL LEGENDRE & Cie

14, rue Bellecordière, 14,

1908

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE. — N° 53

Contribution à l'Étude

DES

Eaux sulfureuses de Digne

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(SECTION DE PHARMACIE)

Présentée et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie

Le 19 Décembre 1908

PAR

MATHIEU-MARIUS CHASPOUL

Né à Digne (Basses-Alpes), le 21 Mars 1874



LYON

IMPRIMERIE PAUL LEGENDRE & Cie

14, rue Bellecordière, 14,

1908

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. HUGOUNENQ. DOYEN.
J. COURMONT ASSESSEUR.
LORTET. DOYEN HONORAIRE.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. CHAUVEAU, AUGAGNEUR, MONOYER, BONDET, MAYET, SOULIER, TRIPIER

PROFESSEURS

Cliniques medicales.....	}	MM. LÉPINE.
Cliniques chirurgicales.....		TEISSIER.
Clinique obstétricale et Accouchements.....		BARD
Clinique ophtalmologique.....		PONCET.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques...		JABOULAY.
Clinique des maladies mentales.....		FABRE.
Clinique des maladies des enfants.....		ROLLET.
Clinique des maladies des femmes.....		NICOLAS.
Physique médicale.....		PIERRET.
Chimie médicale et pharmaceutique.....		WEILL.
Chimie organique et Toxicologie.....		POLLOSSON A.)
Matière médicale et Botanique.....		X.
Parasitologie et Histoire naturelle médicale.....		HUGOUNENQ.
Anatomie.....		CAZENEUVE.
Anatomie générale et Histologie.....		BEAUVISAGE
Physiologie.....		GUIART.
Pathologie interne.....		TESTUT.
Pathologie et Thérapeutique générales.....		RENAUT.
Anatomie pathologique.....		MORAT.
Médecine opératoire.....		ROQUE.
Médecine expérimentale et comparée.....	COLLET.	
Médecine légale.....	PAVIOT.	
Hygiène.....	POLLOSSON (M.)	
Thérapeutique.....	ARLOING.	
Pharmacologie.....	LACASSAGNE.	
		COURMONT (J.).
		PIC.
		FLORENCE.

PROFESSEURS ADJOINTS

Physiologie, cours complémentaire.....	DOYON.
Maladies des oreilles, du nez et du larynx.....	LANNOIS.
Pathologie externe.....	VALLAS.

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

Maladies des voies urinaires.....	MM. ROCHET,	agrégé.
Propédeutique chirurgicale.....	BERARD,	—
Propédeutique de gynécologie.....	CONDAMIN.	—
Chirurgie infantile.....	NOVÉ-JOSSERAND—	—
Hygiène administrative.....	LESIEUR,	—
Accouchements.....	COMMANDEUR,	—
Matière médicale.....	MOREAU,	—
Embryologie.....	REGAUD,	—
Anatomie topographique.....	PATEL,	—

AGRÉGÉS

MM.	MM.	MM.	MM.
BARRAL.	REGAUD.	J. LÉPINE.	VORON.
SAMBUC.	COMMANDEUR.	LESIEUR.	NOGIER.
COURMONT (P.).	GAYET.	MARTIN (Et.).	MOUNEYRAT.
CHATIN.	MOREL.	CAVAILLON	LATARJET Ch...
VILLARD.	NEVEU-LEMAIRE	LAROYENNE	BERIEL Ch...
TIXIER.	PATEL.		

M. BA YLE, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

M. J. HUGOUNENQ, Président; M. MOREAU, Assesseur;
MM. MOREL et LESIEUR, Agrégés.

La Faculté de médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation

INTRODUCTION

Avant d'aborder l'étude chimique et bactériologique des eaux thermo-minérales de Digne, avant d'énumérer les résultats nouveaux auxquels nous ont conduit nos recherches ; nous pensons que dans l'intérêt du lecteur aussi bien que pour l'exposé de notre sujet, il était intéressant de faire précéder nos analyses, d'une courte notice historique, géologique, le tout suivi d'un rapport sur l'émergence des sources, dû à la plume autorisée de M. Zürcher, auteur de fouilles géologiques qui ont jeté beaucoup de lumière sur l'origine même des sources sulfureuses de Digne.

Bien d'autres avant nous, chimistes, géologues, médecins ou historiens, ont cherché à mettre au jour les qualités inconnues de nos eaux ; ils ont voulu les faire sortir d'un oubli et d'un délaissement fâcheux ; la plupart ont fait ressortir nettement les propriétés curatives des sources qui vont nous occuper.

Si avant 1907 quelques sources de Digne avaient été analysées successivement par Ricavy, Laurens, M. Wilm, etc., tout n'était pas encore fait ; les analyses étaient incomplètes sur certains points, des travaux plus complets étaient nécessaires.

C'est poussé par un sentiment bien naturel de la part d'un Dignois, que nous avons voulu reprendre les travaux de nos savants prédécesseurs et tenté de faire quelque chose de plus sur ces eaux bienfaisantes.

Notre but sera atteint si nous parvenons à jeter un jour nouveau sur cette question qui intéresse au plus haut point nos compatriotes.

Qu'il nous soit permis, avant de terminer cet avant-propos, d'adresser nos remerciements à tous ceux qui nous ont aidé par leurs conseils dans la tâche que nous nous sommes imposée.

Nous prions M. le professeur Hugounenq qui nous a fait le très grand honneur d'accepter la présidence de cette thèse, d'agréer l'hommage de notre profonde gratitude.

Que notre maître, M. Moreau professeur agrégé à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, veuille bien accepter l'expression de notre reconnaissance, en retour de l'intérêt et de la sympathie qu'il nous a toujours témoigné.

Que MM. Lesieur et Morel, professeurs agrégés à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon veuillent bien accepter nos sincères remerciements.

Nous voulons aussi exprimer à notre cousin M. Jules Arnoux, inspecteur d'Académie honoraire,

toute notre reconnaissance pour les preuves d'affection qu'il nous a données.

Nous manquerions à tous nos devoirs en ne remerciant pas spécialement M. Zürcher ingénieur en chef des ponts et chaussées, pour l'amabilité avec laquelle il a mis à notre disposition ses notes inédites si intéressantes sur le mode d'émergence des sources de Digne.

Nous nous garderons d'oublier tous nos anciens maîtres de l'école de médecine et de pharmacie, tous nos maîtres de la Faculté des sciences de Lyon, dont l'enseignement a toujours présidé à nos travaux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE PARTIE

NOTICE HISTORIQUE SUR LA VILLE DE DIGNE ET SUR SES BAINS THERMAUX

Nous n'avons pas l'intention de faire une description détaillée de Digne. La situation exceptionnelle de cette ville placée à l'extrémité de la chaîne alpine, dans un département où les excursions sont nombreuses, son climat délicieux en été, ses sites merveilleux sont des questions intéressantes, mais étrangères à notre sujet.

La ville bâtie vers l'altitude de 630 mètres sur les bords de la Bléone, possède des bains thermaux qui se trouvent situés à 3 kilomètres au sud-est dans un petit vallon latéral appelé : « *Les Eaux chaudes* ».

De tous les noms : « Dina, Diniensium, Diniensis, Dinia, Dignia », successivement attribués à Digne, celui qui conviendrait le mieux à sa situation serait

sans contredit « Dinia », que certains savants font dériver de deux racines celtiques, Din : eau et Ja : chaude. Mais M. Henri Gaidoz directeur de la Revue Celtique, consulté par M. Jules Arnoux, a démontré l'absurdité d'une pareille étymologie.

D'origine celtique et gauloise, Digne passa au commencement de l'ère chrétienne sous la domination romaine ; c'est sans doute à cette époque que les Romains effectuèrent de grands travaux, ouvrirent la Via Salinia (1) et peut-être même construisirent la voûte qui se trouve à côté de la grande douche de l'établissement actuel.

N'est-ce pas là la caractéristique de la civilisation romaine ? Car si ce peuple aimait peu à descendre dans le détail de la vie des vaincus, s'il les laissait s'administrer avec leurs municipes, n'imposait-il pas ses lois et son hygiène ? Ne confiait-il pas le pouvoir à un proconsul qui généralement construisait des routes reliées à la grande voie romaine afin de faciliter son administration ?

Les eaux de Digne par leur double caractère thermal et sulfureux durent attirer rapidement l'attention de ce peuple foncièrement administrateur et avant tout préoccupé d'hygiène ; ces sources provoquèrent sans doute de sérieux travaux et furent captées avec tous les soins qu'ils apportaient à ces opérations.

Des thermes, des piscines destinées au peuple

(1) Via Salinia, route de Digne se raccordant à celles de Castellane et Sisteron,

romain, à l'aristocratie, aux malades, il reste encore quelques vestiges à admirer.

Durant la période Gallo-Romaine, Digne dut être fréquentée, mais les magnifiques thermes élevés par Rome, tombèrent dans l'oubli, comme toutes les autres stations thermales de l'époque pendant cinq ou six siècles.

La nécessité de combattre les maladies importées de l'Orient ne serait-elle pas la cause de la renaissance des eaux minérales de Digne ? Les premiers documents relatifs à cette station nous donnent peut-être raison. La dernière Croisade, marquée par la mort de Louis IX à Tunis, est de 1270 ; or, le plus ancien document authentique relatif aux bains de Digne est de 1293 (lettres-patentes de Charles II comte de Provence au sujet de la surveillance des bains thermaux).

A partir de cette époque, les pièces les plus sérieuses attestent que l'établissement était prospère et fréquenté.

En 1388, il avait changé de propriétaire ; la ville avait succédé probablement au comte de Provence ; au milieu du XIV^e siècle c'était elle qui payait l'entretien et les réparations.

Il fut fermé pendant la peste qui désola la Provence et Digne en 1546 ; nous ne savons pour combien de temps.

En 1615, les bâtiment furent restaurés.

Il y eu un nouveau temps d'arrêt pendant la peste

de 1629, puisque la ferme passa de 300 écus à 100 ; mais elle remonta à 310 dès l'année 1643.

L'illustre Gassendi publia peu après sa *Notice sur l'église de Digne* où il mentionne l'établissement thermal (1654). D'ailleurs dans sa correspondance il vante la vertu curative des eaux. D'autres que lui, au XVI^e siècle, s'occupèrent de cette question ; Sébastien Richard (1619) et le docteur Lautaret (1620) leur consacrèrent des ouvrages détaillés et importants ; nous y trouvons amplement la preuve que les bains de Digne attiraient beaucoup de malades et même des étrangers de distinction qui venaient y chercher des amusements.

Après eux le Jésuite Richeome, Dignois de naissance, célébra les guérisons vraiment miraculeuses opérées par les eaux sulfureuses. Leur réputation atteignit son plus haut point au début du XVII^e siècle.

Le roi envoyait aux bains thermaux les soldats de la Provence, de la Corse, du Dauphiné et d'une partie du Languedoc qui avaient été blessés à la guerre ; en 1753, 125 y furent soignés. L'établissement militaire fut supprimé en 1788.

La municipalité de son côté, avait l'intention de vendre l'établissement ; dès l'année 1776, elle estimait que le revenu en était insuffisant et presque nul. La vente fut effectuée en 1791, pour la somme de 30.000 livres ; la ville écrasée de dettes, ne pouvant réparer l'établissement, crut d'ailleurs avoir réalisé une belle opération financière. Elle se trompait étrangement.

Ce qui porta le coup le plus sensible aux bains

thermaux, ce fut, en 1828, leur achat par le propriétaire des bains de Gréoux ; dès lors ils furent sacrifiés ; il y eut encore des malades pour y chercher et y trouver la guérison ; mais le délabrement des locaux en éloigna les personnes riches et les étrangers.

En vain, les diverses municipalités tentèrent de réparer la lourde faute commise en 1791 ; on essaya inutilement soit d'obtenir une déclaration d'utilité publique, soit d'acheter de gré à gré, soit de fonder un établissement militaire comme en 1754.

Il a fallu attendre un siècle. A la mort de M. Barthelon, dernier propriétaire, les bains thermaux mis aux enchères à Marseille, ont été achetés par la ville de Digne, en avril 1905, au prix de 230.000 francs y compris les frais.

C'est le début d'une ère nouvelle ; la tradition historique est renouée.

Nous souhaitons que les bains thermaux soient restaurés selon les meilleures méthodes de la science et avec tout le confort réclamé par nos contemporains.

GÉOLOGIE, GÉOGÉNIE

DES SOURCES MINÉRALES DE DIGNE

La minéralisation des eaux sulfureuses, leur degré de sulfuration sont en relation étroite avec la nature des terrains où elles ont pris naissance, avec la composition des formations géologiques qu'elles ont rencontrées,

Fontan divisait les eaux sulfureuses en deux groupes :

- 1^o Les eaux sulfureuses primitives ou naturelles ;
- 2^o Les eaux sulfureuses secondaires ou accidentelles.

Les premières comprennent la presque totalité des eaux des Pyrénées, sourdent de terrains primitifs, sont très peu minéralisées et contiennent le sodium sous la forme de sulfure, d'hyposulfite, de carbonate, de silicate accompagné par la chaux, la magnésie et le fer en petites proportions.

Les deuxièmes, les eaux sulfureuses secondaires, sont fréquentes dans nos Alpes, prennent naissance dans les terrains de sédiments secondaires, tirent leur sulfure ou leur hydrogène sulfuré de la réduction du sulfate calcique emprunté au trias sous l'influence d'une fermentation anaérobie et tiennent en solution une grande proportion de matières salines accompagnées de CO².

De toutes les classifications des eaux sulfureuses, la plus rationnelle nous paraît celle qui divise les eaux minérales en quatre groupes :

- 1^o Eaux sulfurées sodiques ;
- 2^o — — calciques ;
- 3^o — sulfhydriquées sulfurées.
- 4^o — sulfureuses dégénérées.

Le groupe des eaux sulfhydriquées qui figurait dans les anciennes classifications est représenté ici par les deux groupes : eaux sulfurées sodiques et eaux sulfurées calciques.

La facilité avec laquelle les eaux sulfurées cal-

ciques par exemple se décomposent sous l'action de l'acide carbonique pour donner l'acide sulfhydrique et un carbonate correspondant d'après l'équation :



a permis de faire admettre que la nature du principe sulfureux était un sulfure dont la décomposition donnait naissance secondairement à H^2S libre.

Le groupe des eaux sulfurées sodiques correspond au groupe des eaux sulfureuses naturelles de Fontan, est représenté dans les Pyrénées et comprend le plus grand nombre de stations sulfureuses.

Les eaux sulfurées calciques tiennent aussi une large place dans l'histoire des eaux sulfureuses; elles se rencontrent dans les terrains secondaires et tertiaires et font partie des eaux accidentelles de Fontan.

Le groupe des sulfhydriqueés sulfurées renferme les eaux à base de chaux et à base de soude contenant du sulfure de calcium en même temps que de l'hydrogène sulfuré (Digne).

Et enfin les eaux dégénérées, appelées quelquefois eaux blanches, eaux bleues dont on retrouve des exemples dans les Pyrénées et qui renferment un polysulfure de sodium.

Les sources thermo-minérales de Digne appartiennent en géologie à l'ère secondaire. Il nous paraît utile pour bien désigner le niveau auquel émergent les sources qui nous occupent de dire quelques mots des principaux étages qui constituent cette phase de la formation de notre globe.

Le groupe secondaire ou mésozoïque est divisé en trois systèmes qui sont de bas en haut : le triasique, le jurassique et le crétacé. Tous sont plus ou moins représentés dans les environs de Digne et la coupe de ces formations comprend les termes suivants :

GROUPE SECONDAIRE	Crétacé	Supracrétacé	Dorien
			Aturien
			Emscherien
			Turonien
			Cénomannien
	Infracrétacé		Albien
			Aptien
			Barrémien
			Néocomien
	Oolithique .		Portlandien
			Kimeridgien
			Séquanien
			Oxfordien
			Bathonien
Jurassique .			Bajocien
			Toarcien
			Charmoucien
			Sinemurien
			Hettangien
	Lias		Rethien
			Infralias
	Triasique ..	Keuper	Zone avicula contorta
	Muschelkalk		
	Werfénien .		

Digne et ses environs se trouvent sur la partie supérieure du trias, des voûtes brisées et entr'ouvertes, nous montrent les gypses et les cargneules du keuper, et de chaque côté toute la série infraliasique. Ces gypses s'alignent suivant une certaine direction en rapport avec une dislocation du sol. Leurs caractères stratigraphiques furent méconnus

pendant longtemps, Pareto, Scipion Gras, les regardaient comme une transformation des calcaires jurassiques due à des phénomènes chimiques intenses.

En 1861 Hébert après avoir reconnu leur origine sédimentaire, découvrit au-dessus d'eux, dans les premières couches calcaires qui recouvrent les gypses associés à des argiles, l'*avicula contorta*, qui fit confondre ces couches dolomitiques et gypseuses avec le trias supérieur.

Dans la région de Digne, le trias n'est représenté que par des argiles et des calcaires magnésiens de couleur variée, des gypses et des cargneules appartenant au keuper; le muschelkalk n'est pas visible.

Le lias se prête exactement aux divisions naturelles établies dans le nord de l'Europe. Le lias inférieur se montre parfaitement et la gryphée arquée apparaît à deux niveaux.

Le lias moyen de la région peut se décomposer en cinq groupes (1).

- 1^o Calcaires bréchiformes. Sans fossiles.
- 2^o Calcaires marneux. Sans fossiles.
- 3^o Calcaires compacts à *gryphœa cymbium*.
- 4^o Marnes à ammonites *margaritatus*.
- 5^o Calcaires gréseux à ammonites *spinatus*.

La surface du lias supérieur et du lias moyen est très tranchée, le calcaire est irrégulier à sa surface et très dur.

C'est au pied des escarpements formés par les cal-

(1) Garnier : *Bulletin Société de Géologie*, 1872.

caires compacts du lias moyen, dans des bancs très durs, rougeâtres extérieurement, gris foncé à l'intérieur, et contenant de nombreux rognons de silex noirs que surgissent les eaux sulfureuses.

En 1905, la ville de Digne devenue propriétaire de l'établissement thermal, chargea M. Zürcher, l'éminent ingénieur en chef des Ponts et Chaussées, de pratiquer une série de sondages au point d'émergence des sources et de fournir un rapport sur les moyens d'en opérer le captage.

Après l'étude consciencieuse à laquelle il se livra et qu'il accomplit avec cet esprit de méthode que nous lui connaissons il s'exprimait ainsi : «

NOTE SUR LE MODE D'ÉMERGENCE DES SOURCES THERMALES DITES « LES EAUX CHAUDES » OU « LES BAINS DE DIGNE.

Description du site des "Bains de Digne"

Les sources thermales des « Eaux Chaudes » ou des « Bains de Digne », se trouvent environ à trois kilomètres environ de Digne, dans le vallon de même nom, au point où la pente de ce vallon, jusque-là relativement minime, augmente assez brusquement en même temps que le thalweg change de direction pour atteindre la région dominée par la Barre des Dourbes, par des circuits obliques à la pente générale du sol. Le terrain se relève subitement en ce point pour former un site pittoresque, dominé par

les ruines du Château « de la Reine Jeanne » et dont l'établissement des Bains occupe à peu près le centre.

Les flancs de ce cirque sont escarpés et les sources sont ainsi placées dans une profonde dépression géographique.

Mode d'émergence des eaux.

Les travaux de recherche opérés dans le but d'étudier le mode d'émergence des sources ont permis de reconnaître que tous les griffons sont situés dans les couches du Lias moyen, (1³^a de la carte géologique), composées de calcaires gris-bleuâtre avec rognons de silex, très durs, extrêmement fissurés et présentant par suite une perméabilité assez grande.

Ces couches dont l'affleurement forme les falaises rougeâtres qui portent la Chapelle St-Pancrace, ont une inclinaison assez forte vers l'Est ; elles sont supportées par les calcaires marneux du Lias inférieur, que l'on observe dans les tranchées de la route venant de Digne ; des couches marneuses, puis des marnes noires très visibles vers Feston, représentant la partie supérieure du Lias moyen et du Lias supérieur, s'étagent au-dessus et sont surmontées par le reste de la série Jurassique dont la partie supérieure forme la crête des Dourbes.

La coupe est ainsi représentée par la figure suivante :

des grès nummulitiques tertiaires, ainsi que l'indique la coupe ci-après :

COUPE DES BAINS AU MASSIF DES TROIS-EVÈCHÉS

(Echelle de $\frac{1}{320.000}$)

Coupe des Bains au Massif des Trois-Evêchés - (Echelle de $\frac{1}{320.000}$).



Trajet approximatif des eaux dans les calcaires du Lias moyen

Une évaluation de l'épaisseur de ces sédiments est difficile à préciser à cause de la variabilité des divers niveaux, mais on peut cependant admettre qu'il y a à peu près 700^m de couches Jurassiques au-dessus du Lias moyen et que le Crétacé a environ 850 à 900^m, au total des deux nombres précédents, soit 1550 à 1600 ^m, il faut ajouter encore une centaine de mètres de grès tertiaires, et on arrive ainsi à évaluer à 1700^m environ la profondeur à laquelle le Lias existe sous le Massif des Trois-Evêchés.

A cette profondeur, en admettant que la température croisse de 1° centigrade par 30 m, on peut calculer qu'il règne une température de 56°, et il est par suite possible de concevoir que la déperdition de chaleur, durant un long trajet qui peut atteindre une trentaine de kilomètres, dans des couches dont la

température descend jusqu'à 10° ou 12° seulement (température moyenne de la région), ramène les eaux à un peu plus de 40°.

Quelque satisfaisante que puisse paraître cette explication, on peut la mettre en parallèle avec celle qui représenterait simplement les sources de Digne comme les dernières manifestations du volcanisme de la région. L'existence des sources de Gréoulx, de composition analogue à celles de Digne, émergeant dans un terrain tout à fait différent et en un point où la théorie du réchauffement par syphonnement est très difficilement applicable, est un argument de réelle valeur en faveur de l'explication volcanique.

La température indiquée plus haut, soit un peu plus de 40°, a été observée dans les griffons dégagés jusqu'au rocher ; il est probable que lorsque le captage aura été fait avec toutes les précautions désirables, et notamment opéré à l'abri des influences extérieures, on pourra arriver à recueillir les eaux à une température sensiblement la même partout et atteignant un maximum qui sera peut-être un peu supérieur à ceux observés jusqu'ici.

Au début des récents travaux de recherche, les sources captées provenant de plusieurs petits griffons, étaient d'un débit relativement faible : 75 litres par minute environ, alimentant huit baignoires. Une salle de douche contenait une couche d'eau chaude constamment renouvelée dont on voyait mal l'origine et le départ. Dans une cavité rocheuse utilisée comme étuve, on observait une petite émergence aqueuse dont la température atteignait et dépassait même

41°, et c'était là le point où la chaleur était la plus forte.

On voyait enfin s'écouler, d'une sorte d'aqueduc venant de dessous l'établissement, une quantité d'eau importante, à température notablement supérieure à celle des sources de la région qui est de 12° environ. Cette eau paraissait venir de sources dont autrefois une partie s'écoulait par une fissure du rocher en amont de l'établissement.

Profitant de la possibilité d'abaisser le niveau de captage des sources sans préjudice pour l'utilisation des eaux, il a été permis de créer dans la masse d'alluvions et de remblais situés au-devant de l'établissement actuel un appel situé à une altitude assez faible pour opérer l'isolement d'une partie importante des émergences d'eau chaude en attirant le courant principal des eaux moins chaudes, dont la température s'est fixée à 21° environ.

Cet appel énergique a ramené un écoulement dans la fissure de rocher située en amont de l'établissement, et en remontant encore la fouille d'appel on a pu arriver au griffon des eaux moins chaudes et laisser s'écouler dans la fissure un courant régulier d'eau normalement chaude débitant près de deux litres par seconde. Il est d'ailleurs probable que cette fissure, et celle qui se montre au fond de la cavité dite « Caverne des Coulevres » représentent les deux principales voies de remontée des eaux. En même temps, l'eau ne s'écoulant plus dans l'aqueduc intérieur, on voyait y aboutir des eaux chaudes venant de la Douche et de la piscine dite de Saint-

Gilles, bassin d'eau chaude qui servait à alimenter la douche par des pompages lors des périodes de débit minimum des eaux.

Enfin, un travail persévérant a permis d'isoler finalement une dernière source venant de la piscine dite « Notre-Dame », en avant de la « Caverne des Couleuvres ».

Les débits observés dès l'abord ont subi depuis l'exécution des travaux des variations en plus ou en moins qui se sont compensées ; par exemple la source de la douche a baissé de 30 litres à 9 litres, tandis qu'augmentait la source en amont de l'établissement, de telle sorte que ces variations peuvent être certainement considérées comme l'établissement d'un équilibre qui paraît actuellement à peu près définitif.

Les griffons reconnus sont énumérés dans la liste ci-après indiquant l'évaluation des débits des sources chaudes et tièdes.

SOURCES CHAUDES

Saint-Henri.....	4 litres
Saint-Augustin.....	8 —
Saint-Etienne.....	4 —
Etuves.....	10 —
Douches.....	2 —
Piscine Saint-Gilles.....	87 —
Piscine Notre-Dame.....	12 —
Vers l'angle amont de l'établissement...	20 litres environ
Suintements Cour Nord	8 — environ
Source en amont de l'Etablissement.....	117 —

283 lit. par min.

Soit 4.l., 71 par seconde

SOURCES TIÈDES

Dans le rocher.....	20 litres par seconde environ
Un peu en aval.....	2 — — —
	22 — par seconde

Il est probable que ces débits sont voisins de l'étiage, car la période de sécheresse suivie de pluies rares et surtout de peu de durée, qui régnait depuis plus d'un an au moment des jaugeages (commencement 1906), n'a pas permis aux sources d'avoir leurs crues habituelles d'automne. Ceci n'est dit, d'ailleurs, que dans l'hypothèse où les sources chaudes dont il s'agit, subiraient des variations analogues à celles des sources ordinaires. Les observations faites jusqu'ici et qui tendraient à prouver que ces variations existent, ne doivent pas être considérées comme suffisamment probantes, car il serait possible que les crues des sources chaudes aient été simplement la conséquence des variations de niveau des nappes et sources froides voisines.

Les eaux chaudes représentent donc un débit, qui paraît devoir être très voisin du minimum s'il ne le représente pas exactement, de 283 litres à la minute, soit près de 5 litres par seconde (exactement 4^l,71), ce qui donne un cube journalier de 407.520 litres.

Les eaux tièdes à 21° sont sans aucun doute le résultat du mélange d'eaux froides dont la température normale dans la région est de 12° environ ainsi qu'on l'a dit plus haut, avec des eaux chaudes dont la provenance est la même que celle des sour-

ces à 40°. Il en résulte que la proportion du mélange est donnée par la fraction :

$$\frac{21 - 12}{40 - 12} = \frac{9}{28} \text{ ou à peu près } \frac{1}{3}$$

Il y aurait donc mélange de 7 à 8 litres par seconde d'eau à 40° avec 14 à 15 litres par seconde d'eau froide, et on conçoit facilement quel intérêt il y aurait à chercher à opérer une séparation entre les eaux des deux provenances. On pourra peut-être y arriver en remontant la tranchée d'appel de façon à couper les eaux froides pouvant provenir d'infiltrations venant du Sud, notamment des eaux du ravin qui occupent dans le défilé rocheux qu'elles traversent, une altitude supérieure à celle des sources. Mais si comme c'est à craindre, les eaux froides viennent du Nord ou de l'Est et sont de véritables eaux de sources recueillies dans les couches perméables du Lias, il faudrait faire des travaux à la mine dans le rocher ; pour obtenir un résultat très aléatoire, on risquerait ainsi de détourner les sources chaudes déjà isolées, et il est inutile d'insister sur l'inopportunité de courir un tel danger. »

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE CHIMIQUE DES EAUX SULFUREUSES DE DIGNE

Travaux divers

On n'est pas bien d'accord sur l'époque exacte à laquelle furent faits les premiers travaux chimiques sur les eaux minérales de Digne. On retrouve dans les œuvres de Sébastien Richard (1619), de David *Tavan de Lautaret* (1620), de Gassendi et de Ricavy des renseignements précieux sur la valeur médicale de nos eaux. Bouche et Darluc en parlent dans l'Histoire naturelle de la Provence, et ce fut probablement Clarion pharmacien de Sa Majesté l'Empereur à Saint-Cloud qui trouva pour la première fois à côté du gaz hydrogène sulfuré déjà signalé : le sulfate de magnésic et le sulfate de chaux,

Les seconds travaux au point de vue chimique, entrepris sur la station, furent les analyses de Chirol pharmacien qui découvrit dans ces eaux à côté du gaz sulfhydrique, des sels de chaux, de magnésie de Clarion : le fer, l'alumine et l'acide carbonique (1809).

En 1812 Laurens fit une étude approfondie sur ces sources minérales; c'est à partir de cette époque seulement que nous pourrons compter sur l'exactitude des résultats.

Il donne les températures de deux sources :

Source des Etuves.....	35° 1/2 Réaumur	
Source Saint-Gille.....	34°	—

Il indiquait que la densité de ces eaux comparée à celle de l'eau distillée offrait peu de différence à l'aréomètre de Beaumé qui lui décelait $\frac{3}{4}$ de degré. Il faisait réagir successivement sur cette eau quelques réactifs et voici ses observations :

« Le sirop de violettes perdait sa couleur bleue et paraissait tourner au vert.

L'acide sulfurique produisait un dégagement de gaz sans dépôt de soufre, et une petite quantité d'acide muriatique détruisait l'odeur de l'eau.

Un trouble apparaissait avec l'eau de chaux et les divers flocons formés qui se déposaient lentement étaient attaqués avec effervescence par les acides acétique et sulfurique.

Le prussiate de chaux et l'alcool gallique n'exerçaient sur cette eau aucune action qui devait indiquer la présence du fer.

Il trouvait le muriate magnésien en faisant évaporer dix litres d'eau et traitait les résidus par l'alcool.

Quant au principe sulfureux il l'a reconnu au moyen de l'acétate de plomb, de l'azotate d'argent, des oxy-plombures de soude et de potasse, d'une solution d'hyperoxymuriate mercuriel qui faisaient naître des précipités dont la couleur était brune.

Voici en résumé sa manière d'opérer pour les analyses.

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Il chauffait dans une cornue un kilog. d'eau à son issue de la source et recevait les gaz dans une dissolution d'acétate de plomb avec un excès d'acide acétique.

Résultat: « Un kil. de cette eau fournissait la quantité d'hydrogène sulfuré, nécessaire à la formation de deux grains d'hydrosulfure de plomb oxydé. Dix-neuf grains de cette dernière substance devant correspondre à 10 pouces cubiques d'hydrogène sulfuré, il en concluait qu'il existait dans l'eau minérale un pouce cubique de ce dernier gaz ».

Il traitait ensuite ces eaux par le muriate de baryte qui les louchissait instantanément et donnait un produit que l'acide nitrique ne dissolvait pas.

L'oxalate d'ammoniaque lui décelait très sensiblement la présence de la chaux.

Pour l'appréciation des substances salines il faisait évaporer dix litres d'eau et constatait que l'eau évaporée pendant une heure sous l'action du calorique, exhalait une odeur d'hydrogène sulfuré et qu'elle se

troublait légèrement avec formation d'une mince pellicule.

Voici les divers résultats de ses analyses sur 10 litres d'eau :

Gaz hydrogène sulfuré.....	Dix	pouces	cubiques	
Muriate magnésien.....	2	grains	9	déc. 0
Sulfate magnésien.....	2	»	5	» 0
Sulfate de soude.....	9	»	2	» 5
Muriate de soude.....	17	»	8	» 5
Carbonate calcaire.....	1	»	7	» 0
Carbonate magnésien.....	0	»	9	» 0
Sulfate de chaux.....	3	»	2	» 0
	38	»	3	0

Il ajoutait : « Les eaux de Digne entraînent plusieurs flocons glaireux que leurs propriétés rapprochent des matières animales, les flocons qui s'y trouvent suspendus en plus ou moins grande quantité existent abondamment sur le sol des bains et tapissent les parois des divers conduits qui reçoivent les eaux minérales ».

Ces résultats ne doivent pas être considérés comme entièrement exacts, étant donné les moyens très simples mis en usage pour faire les analyses, mais en fournissant un aperçu des travaux de Laurens il nous a paru utile de faire connaître les résultats obtenus.

Bardel quelque temps après Laurens, publia un mémoire sur la topographie médicale de Digne et sur ses eaux thermales, avec des observations sur leur situation et leurs propriétés médicinales.

Plus tard en 1834, Melchior Yvan nous donna divers degrés de température pris à différentes époques, laissant soupçonner un travail que nous n'avons pu nous procurer.

Une observation qui lui est personnelle et dont le principe se rapproche des théories actuelles sur la minéralisation des eaux sulfureuses accidentelles est que : « Ces eaux ne prennent point leur source dans les profondeurs de la terre, dans des lieux très rapprochés du foyer incandescent, mais bien surgissent des couches les plus supérieures et que leur calorification est due à des réactions chimiques telles que celles qui se passent sous nos yeux lorsqu'on projette de l'eau sur la chaux vive etc... ».

Après Melchior Yvan, les eaux de Digne passèrent sept ans sans être visitées par des chimistes ; en 1841 M. A. Boursier fit un essai sur la quantité de gaz acide sulfhydrique contenu dans les eaux de Digne d'après la méthode de M. Alphonse Dupasquier professeur de chimie à Lyon.

En juillet 1842, M. Eugène Bouvard venu de Paris avec des instruments qui devaient servir aux observations sur l'état atmosphérique pendant l'éclipse prit le degré de température des eaux et voici les chiffres obtenus :

Source des Etuves.....	42°	C
Source St-Gilles.....	40°	
Source des Vertus.....	37°	1
Source Notre-Dame.....	40°	9
Baignoire St-Henri.....	38°	9
Baignoire St-Augustin.....	39°	1

Henry publia, en 1855 et 1856 un mémoire sur les eaux minérales de Digne, et son travail fut le sujet de notes et de rapports à l'Académie de Médecine.

En 1879, le docteur Rebory, dans un rapport au Conseil départemental d'Hygiène et de Salubrité des Basses-Alpes (séance du 17 novembre), donna le compte rendu d'un travail du Dr Lagrange qui attribuait aux eaux de Digne pour agent de minéralisation, le sulfure de calcium auquel il joignait une proportion considérable d'hydrogène sulfuré libre.

Ce fut quelques années après, en 1886, que parut une étude historique sur les bains thermaux d'un de nos compatriotes, M. J. Arnoux professeur, puis inspecteur d'Académie à Digne. Ce travail est précieux pour l'histoire de nos eaux.

C'est à lui que nous renvoyons le lecteur pour la partie historique.

C'est enfin en 1889 que parut l'analyse faite par le savant professeur M. Wilm. Là est le premier travail chimique exécuté d'après les procédés actuels; dans ce travail malheureusement trop court, sont indiquées, avec une exactitude parfaite les quantités de matières salines contenues dans les eaux de différentes sources. Nous donnons ci-dessous l'analyse des trois sources : Etuves, Saint-Augustin, Saint-Henri de cet auteur.

EAUX THERMALES DE DIGNE

Analyse de 1889 par Willm

	SOURCES		
	Elouves 43°	St-Augustin 35 à 37°	St-Henri 36° 5
Acide carbonique des bicarbonates...	0g1857	0g1780	0g1858
— — libre	0 0175	0 0184	non dosé
Hydrogène sulfuré libre	0 0005	0 0003	0 0011
Carbonate de Calcium	0g1797	0g1720	0g1800
— de Magnésium	0 0263	0 0252	0 0262
Hyposulfite de Sodium	0 0044	0 0087	0 0022
Chlorure de Sodium	2 5100	2 4763	2 4303
Bromure de Sodium	0 0008	traces	traces
Iodure de Sodium	traces	traces	traces
Sulfate de Sodium	0 7608	0 7388	0 9233
— de potassium	0 1623	0 1596	
— de calcium	0 6227	0 6478	0 6338
— de Magnésium	0 3526	0 3704	0 3388
Silice	0 0147	0 0150	0 0150
Oxyde ferrique et phosphate	0 0007		
Acide borique	traces	traces	traces
Lithium	traces à peine sensibles		
Ammoniaque	traces	traces	traces
Matière organique	traces	traces	traces
	4g6350	4g6138	4g5496
Poids du résidu à 180°	4 6447	4 6332	4 5494

Dans les pages précédentes, nous nous sommes attaché à exposer l'état actuel de la question au point de vue chimique.

Il semble à priori que les eaux de Digne ne présentent pour le chimiste qu'un intérêt secondaire, la question paraissait épuisée ; cependant, en y regardant de près nous remarquons que l'analyse minérale présente quelques lacunes.

Tout d'abord nous dirons, que les eaux de Digne appartiennent à la classe des eaux sulfureuses accidentelles ; l'hydrogène sulfuré est donc ici le résultat direct et plus probablement indirect de la vie microbienne et anaérobie ; son origine ne semble présenter aucun doute ; il résulte de la réduction du sulfate calcique emprunté aux formations géologiques que l'eau a traversées.

Cette formation géologique ne peut être que le trias, si nous remarquons d'une part la présence dans l'eau, d'une quantité très notable de NaCl et de So^4Ca , d'autre part que le trias est le gîte habituel de ces deux combinaisons.

D'après son origine le trias contient toujours un peu de matières organiques et c'est à la décomposition ou la fermentation de ce reste de la vie qu'il convient d'attribuer la formation de sulfure de calcium d'abord et ultérieurement d'hydrogène sulfuré par suite de l'action de l'acide carbonique sur ce sulfure.

Les eaux minérales sulfureuses proprement dites qui forment la presque totalité des sources de la chaîne pyrénéenne et que Fontan classait dans

le groupe des eaux sulfureuses primitives ou naturelles, ne renferment que peu ou point d'acide carbonique libre; aussi à l'émergence constate-t-on très facilement la présence d'un sulfure ou tout au moins d'un ion calcium maintenu en charge par un ion soufre.

En ce qui concerne les eaux de Digne ce fait ne se produit pas, l'acide carbonique décomposant les sulfures, il en résulte que ces eaux comme la presque totalité des eaux sulfureuses accidentelles sont minéralisées par l'hydrogène sulfuré.

Toutefois l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré étant rangés dans ce que l'on est convenu d'appeler les acides faibles, on conçoit que la décomposition du sulfure de calcium initial soit sous la dépendance de la proportion d'acide carbonique, et c'est ainsi que nous pensons que l'eau de Digne contient du sulfure de calcium. Sans insister sur ce sujet, qui en somme n'est pas à sa place et que nous retrouverons ultérieurement, nous terminerons cette courte vue d'ensemble par l'indication des principaux points de notre travail.

Tout d'abord, nous exposerons les propriétés physiques des eaux de Digne, puis l'analyse; c'est au cours de cet exposé que nous présenterons quelques considérations sur la sulfuration de ces eaux et les formes sous lesquelles le soufre peut s'y rencontrer.

Enfin nous étudierons les sulfuraires, tant au point de vue microscopique que fonction chimique, et nous verrons qu'elles appartiennent à deux genres de Beggiatoacées.

Propriétés Physiques et Chimiques des Eaux minérales de Digne

Les eaux thermales de Digne, captées plus ou moins complètement, forment un ensemble d'eaux sulfureuses paraissant avoir la même origine ; par suite de trajets différents elles subissent quelques modifications dans la température initiale et la teneur en principe sulfureux. Toutes ces eaux sont à l'émergence incolores, au contact de l'air elles ne subissent pas le phénomène du blanchiment.

Leur odeur rappelle faiblement celle de l'hydrogène sulfuré, elle est due à la mise en liberté de ce gaz par l'acide carbonique de l'air. Le débit varie avec les saisons et les conditions climatériques de l'année ; il s'en suit que la densité est également variable d'une année à l'autre ; nous ne possédons pas de détermination de cette densité nous permettant de constater les limites maxima et minima entre lesquelles elle varie.

L'air, la lumière favorisent dans une large mesure la disparition de l'hydrogène sulfuré. Cette action est manifeste au point d'émergence dans la source des Etuves. C'est ainsi que dans le réservoir des étuves naturelles, creusées dans le rocher, nous percevons à la surface du liquide une pellicule blanchâtre, composée en grande partie de sulfate de chaux, de carbonate de chaux, de soufre et d'une matière organisée ; l'eau qui contient en solution de l'hydrogène sulfuré abandonne à l'air une certaine quantité de ce gaz, l'oxygène réagissant sur cet acide

sulfhydrique fournit de l'eau et de l'acide sulfurique et, cet acide rencontrant la roche qui forme la voûte de ces étuves, donne le sulfate de chaux qui tapisse complètement leurs parois. Dans cette transformation les beggiatoacées semblent jouer un rôle prépondérant; on sait qu'elles absorbent le soufre, l'emmagasinent et le rejettent sous la forme de So^4H^2 , mais cet acide, rencontrant du Co^3Ca donne du So^4Ca au dépend de H^2S .

Parmi les propriétés les plus curieuses non encore constatées, qu'offrent ces eaux, il en est une sur laquelle nous désirons appeler non seulement l'attention des chimistes, mais aussi celle des médecins appelés à traiter les diverses affections qui relèvent du traitement sulfureux de Digne.

Les eaux des Etuves arrivent au fond de la voûte naturelle par une faille, viennent se réunir dans un bassin déjà en contact avec l'atmosphère ambiante, sa surface est occupée par une abondante végétation de Beggiatoacées, englobées dans du sulfate calcique.

De ce bassin part un tuyau de plomb qui dirige l'eau à l'extérieur et sert à l'alimentation des baignoires: Les Vertus, St-Georges et St-Louis.

D'après la disposition de la canalisation il semblerait que l'eau puisée au tuyau d'alimentation de chacune des baignoires dût avoir une composition identique; or l'analyse prouve le contraire; le dosage du principe sulfureux total varie comme nous pourrions nous en rendre compte dans les tableaux suivants; et nous arrivons à cette conclusion que; durant le trajet cependant très court une transformation

profonde survient qui change la nature de la minéralisation, introduit des composés nouveaux et aboutit à une série d'eaux applicables à des cas différents.

En effet, il est bien connu que dans les Pyrénées, les eaux sulfureuses qui ont eu directement ou indirectement le contact de l'air contiennent des hyposulfites et que les propriétés thérapeutiques des unes sont différentes de celles des autres ; il s'en suit que des faits semblables se reproduisant pour l'eau des baignoires, chacune d'elles doit avoir une indication thérapeutique spéciale.

Cette particularité non encore signalée, et que nous avons observée comme conséquence de nos dosages soigneusement faits d'hydrogène sulfuré, comporte d'autres recherches.

Si la radio-activité d'une eau est fonction de cette même eau en azote et en même temps qu'une richesse relativement minime en oxygène et acide carbonique ainsi qu'on l'observe pour les eaux radio-actives, il s'en suit que dans ces diverses baignoires l'eau doit avoir une radio-activité différente pour chacune d'elle, de là la variété d'indication que nous avons signalée.

Dans cette thèse, nous ne voulons parler que des différences en H^2S , nous réservant, pour un travail plus approfondi sur la détermination de la radio-activité de ces eaux.

Température des Eaux

Des observations faites jusqu'ici sur les degrés de thermalité des eaux de Digne, il résulte que le ther-

momètre donne des indications variant suivant la saison, et souvent aussi suivant les observateurs.

Nous avons remarqué fréquemment que les indications fournies par le thermomètre étaient variables.

Mais des changements très appréciables se sont produits dans les sources de Digne depuis que, pour la première fois elles furent examinées par Laurens.

Le tableau suivant, dans lequel nous inscrivons les résultats obtenus par plusieurs chimistes va donner une idée exacte de ces variations.

NOMS des sources	TEMPÉRATURES	NOMS des Auteurs	ANNÉE de l'Observation
Etuves.....	35° 5 Réaumur		
	44° 4 Centigr.	Laurens	1812
—	42° —	E. Bouvard	1842
—	47° —	Annuaire	1853
—	43° —	Willm	1889
St-Gilles.....	34° Réaumur		
	42° 5 Centigr.	Laurens	1812
—	40° —	E. Bouvard	1842
—	41° —	Annuaire	1853
—	35 à 37° —	Willm	1889
St-Henri.....	38° 9 C	Bouvard	1842
»	36° C	Annuaire	1853
»	36° 5 C	Wilm	1889
St-Augustin....	39° 1 C	E. Bouvard	1842
»	37° C	Wilm	1889
Vertus	37° 1	E. Bouvard	1842
»	33° C	Annuaire	1853
»	35° 37 C	Wilm	1889

On peut constater, d'après ce tableau une variation très nette dans les températures de certaines sources,

puisque nous trouvons d'un côté une augmentation maximum de 3° C et de l'autre une perte maximum de 5° C.

Il sera très intéressant de renouveler ces observations de température lorsque ces sources seront captées d'une manière convenable, pour se rendre compte si on n'arrive pas à des résultats différents des précédents.

Nous allons donner dans un tableau comparatif les températures que nous avons observées à des époques et des saisons différentes.

NOMS des Sources	ANNÉE de l'observation	HIVER	ÉTÉ
Etuves.....	1900	42°	42° . 7
»	1905	42°	42° . 5
»	1907	42° . 2	»
St-Gilles.....	1900	41° . 6	41° . 8
»	1905	41° . 3	41° . 4
»	1907	41°	»
St-Henri.....	1900	38° . 1	38° . 7
»	1905	38° . 3	38° . 8
»	1907	38°	»
St-Augustin.....	1900	39° . 7	40° . 3
»	1905	39° . 9	40° . 6
»	1907	40° . 5	»
Vertus.....	1900	41° . 1	41° . 4
»	1905	40° . 9	41°
»	1907	41°	»
Source tiède à l'extérieur de l'établissement	1907	21°	»

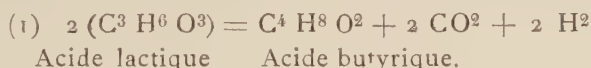
Comme on le voit, les résultats obtenus varient de l'hiver à l'été. Les sources étant mal captées en géné-

ral, ces résultats ne doivent pas être regardés comme rigoureusement exacts, mais nous croyons que pour les sources des Etuves, Saint-Augustin et Saint-Gilles, la vérité est bien approchée.

Sulfuration des Eaux

Le principe sulfuré de ces eaux provient de la réduction du sulfate calcique et cette réduction se produit sous l'influence de plusieurs agents, les uns biologiques, les autres chimiques.

La fermentation de la cellulose ou d'un hydrate de carbone plus ou moins transformé donne en milieu alcalin et anaérobie du glucose qui devient de l'acide lactique puis de l'acide butyrique, d'après l'équation :



L'hydrogène réagit ensuite sur le sulfate calcique.



Ce qui explique la présence simultanée de CaS, H² S et CO² dans les eaux.

De même par voie chimique le sulfate de calcium peut être réduit par le formène qui prend naissance, soit par fermentation lente, soit par décomposition dans les terrains carbonifères et tourbeux des débris végétaux, d'après l'équation :



D'ou formation de sulfure de calcium et transformation de ce sulfure en hydrogène sulfuré libre,

Jusqu'ici presque tous les auteurs qui se sont occupés de la question, ont indiqué que la nature du principe sulfuré des eaux de Digne était l'hydrogène sulfuré libre; c'est ainsi que Laurens, en 1812 nous indiquait un ponce cubique de ce dernier gaz par litre d'eau et que l'analyse de M. Wilm publiée en 1889 nous décelait de 0 gr. 0003 à 0 gr. 0005 d'hydrogène sulfuré.

Une méthode assez compliquée, mais d'une exactitude parfaite, qui repose sur le déplacement de l'hydrogène sulfuré libre par un gaz inerte l'hydrogène, et sur le déplacement de l'hydrogène sulfuré des sulfures par l'acide carbonique à une température de 30° à 35° c., nous a permis de déceler à côté de l'hydrogène sulfuré libre une petite quantité de S combiné et très certainement sous la forme de S_{Ca}.

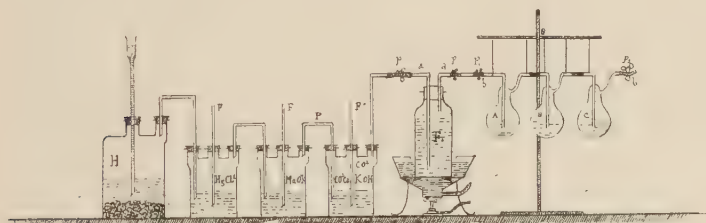
Voici l'appareil que nous avons imaginé et notre manière de procéder :

Un flacon F₁, de un litre environ muni d'un bon bouchon à l'émeri traversé par deux tubes de verre (a, a') d'un petit diamètre et recourbés pénétrant l'un (a) jusqu'au fond du flacon, l'autre (a') effleurant le bouchon et tous deux terminés par des tubes de caoutchouc dont les extrémités sont prises dans deux bonnes pinces (p. p') était porté sous l'eau à analyser. On remplissait presque complètement le ballon, de façon à ne laisser entre la surface libre de l'eau et le bouchon qu'un très petit espace sans toutefois arriver jusqu'au tube (a'). Les deux pinces fortement serrées empêchent le contact de l'air.

Cela fait, on plaçait le ballon sur un bain-marie, à

niveau constant, on mettait en communication l'un des tubes (a') du ballon, avec une série de flacons de Cloëz, trois par exemple, contenant chacun une solution de sulfate d'argent, dans lesquels on avait préalablement fait passer un courant d'hydrogène pur et fermés ensuite aux deux extrémités par leurs caoutchoucs respectifs (b, b') au moyen de deux pinces (p_1 p_2).

De l'autre côté le tube (a) du ballon était mis en communication avec un flacon de Woolf contenant du carbonate de chaux et de la potasse, relié lui-même à un flacon laveur renfermant une solution de permanganate de potasse qui faisait suite à un autre flacon contenant du HgCl^2 dans lequel venait se rendre le gaz hydrogène provenant d'un appareil ordinaire producteur de ce gaz.



Dès que l'hydrogène remplissait les trois premiers flacons (F. F'. F''), c'est-à-dire lorsque tout l'air avait été chassé, on mettait en communication le tube du flacon (F'') avec le tube (a) du flacon contenant l'eau à analyser en ayant soin d'enlever toutes les pinces (p. p'. p_1 . p_2).

L'hydrogène arrivant dans l'eau minérale, chassait l'hydrogène sulfuré qui se dégagait et en présence

de $\text{So}^4 \text{Ag}$ donnait du sulfure d'argent. Lorsqu'il ne se formait plus de sulfure, on remettait les pinces (p. p' P_1 . P_2) et on supprimait l'arrivée de l'hydrogène en laissant celui-ci s'échapper dans l'atmosphère. On remplaçait de nouveaux flacons de Cloëz, garnis de $\text{So}^4 \text{Ag}$. et d'H comme précédemment.

La pince P placée entre les deux flacons laveurs ($\text{F}'\text{F}''$) étant refermée on produisait dans ce dernier un dégagement de Co^2 en versant de l' HCl . L'acide carbonique arrivant dans l'eau à analyser, nous donnait un dégagement de $\text{H}^2 \text{S}$ provenant de la décomposition du SCa .

Les précipités de sulfure d'argent recueillis, séchés et pesés, multipliés par les facteurs 0,137 et 0,290 nous donnent les quantités de $\text{H}^2 \text{S}$ libre et SCa .

Dans les opérations précédentes, la température de 35°C . n'a pas été dépassée et les hyposulfites pouvant préexister ainsi dans l'eau sont restés inaltérés, car d'après M. Armand Gauthier : « Si dans un hyposulfite alcalin en solution on fait passer à la température de 35°C un courant d'acide carbonique, ces hyposulfites ne sont pas décomposés et il ne se fait ni dépôt de soufre, ni acide sulfureux, ni trace d'hydrogène sulfuré ».

Les hyposulfites ayant été recherchés dans la solution traitée successivement comme nous l'avons indiqué, par l'hydrogène et par l'acide carbonique, il nous a été possible de déceler des traces à peine sensibles de ce composé, et nous sommes amenés à conclure : Que le sulfure de calcium avait échappé à l'analyse de M. Wilm et s'était transformé pendant ses

opérations en hyposulfite figurant dans ses analyses.

C'est au moyen de ce procédé que nous avons pu apprécier les quantités de sulfure de calcium et d'hydrogène sulfuré libre contenus dans les sources de Digne.

Les résultats que nous donnons dans les tableaux suivants, sont la moyenne des essais faits sur chacune des sources et démontrent que la sulfuration n'est pas constante et qu'elle varie suivant les époques, suivant l'état de l'atmosphère.

NOMS des Sources	PRINCIPE SULFURÉ	ANNÉE 1900 Juillet	ANNÉE 1902 Juillet	ANNÉE 1905 Janvier
ETUVES	Sulf. de Calcium.	0 001430	0.00120	traces
	Hydrogène sulfuré	0.000319	0.00032	0.00035
	Hyposulfite ..	traces	traces	traces
St-AUGUSTIN	S Ca	0.00254	0.00235	0.0014
	H ² S libre . . .	0.00029	0.00031	0.0003
	S ² o ³ N a ² . .	traces	traces	traces
St-HENRI	S Ca	0.00146	0.0010	traces
	H ² S libre . . .	0.00053	0.0005	0.0005
	S ² o ³ N a ² . .	traces	traces	traces
Les VERTUS	S Ca	0.00090	0.0009	traces
	H ² S libre . . .	0.0003	0.0003	0.0003
	S ² o ³ N a ² . .	0.0028	0.0029	0.0009
St-GEORGES	S Ca	0.0006	0.0006	traces
	H ² S libre . . .	0.0003	0.0002	0.0002
	S ² o ³ N a ² . .	0.0034	0.0035	0.0030

NOMS des Sources	PRINCIPE SULFURÉ	ANNÉE 1900 Juillet	ANNÉE 1902 Juillet	ANNÉE 1905 Janvier
St-LOUIS	S Ca	0.0002	traces	Néant
	H ² S	0.0002	0.0002	0.0002
	S ² o ³ N a ² . . .	0.0078	0.0080	0.0050
St-GILLES	S Ca	0.0002	0.0002	traces
	H ² S	0.0001	0.0001	0.0002
	S ² o ³ N a ² . . .	0.0017	0.0017	0.0013
SOURCE TIÈDE à 21°	S Ca	traces	traces	traces
	H ² S			
	S ² o ³ N a ² . . .			

Dans toutes nos analyses, c'est toujours avec une grande sécheresse qu'ont coïncidé les quantités maxima de soufre combiné et ce n'est qu'après les saisons pluvieuses que le degré de sulfuration des eaux s'est élevé.

Analyse quantitative des sources de Digne

Afin d'éviter les redites, nous allons exposer une fois pour toutes les procédés que nous avons employés dans nos recherches chimiques. C'est toujours en opérant sur vingt litres d'eau que nous avons effectué nos analyses.

Dosage du résidu sec. — Nous avons opéré le dosage du résidu sec en faisant évaporer peu à peu au B. M. 1000 centimètres cubes d'eau et en achevant la dessiccation dans l'étuve à air de Wiesnegg à 110°.

Dosage de la silice.— Nous avons dosé la silice en évaporant au B. M. un litre d'eau rendu acide par de l'acide chlorhydrique pur. Le résidu repris par l'acide chlorhydrique étendu était jeté sur un filtre sans plis et lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition de l'acidité. On séchait ensuite le filtre à l'étuve et après l'avoir calciné dans une capsule de platine préalablement tarée on en déterminait le poids.

Dosage du fer et de l'alumine. — Dans cette liqueur filtrée privée de silice, nous versions de l'ammoniaque pure jusqu'à réaction très alcaline et nous faisions bouillir jusqu'à cessation d'odeur ammoniacale. On obtenait un précipité de peroxyde de fer et d'alumine qui était jeté sur un filtre Berzélius lavé à l'eau bouillante, séché, calciné et pesé. Le précipité était redissout à chaud en présence d'acide chlorhydrique fumant, la solution était versée dans un ballon de 250 centimètres cubes, renfermant quelques grenailles de zinc pur et l'on fermait le ballon avec un bon bouchon portant un tube effilé; l'hydrogène naissant réduisait le peroxyde de fer à l'état de protoxyde. Au bout d'une demi-heure la réduction était terminée, on versait alors la liqueur dans un vase à précipité, on lavait le ballon à l'eau distillée bouillie, privée ainsi d'oxygène, et on titrait rapidement à l'aide d'une solution au centième normale de permanganate de potassium, dont un centimètre cube correspondait à 0 gr. 00056 de fer, à 0,00072 d'oxyde ferreux et à 0,0008 d'oxyde ferrique. On obtenait l'alumine par différence mélangée d'une petite quantité de phosphate.

Dosage de la chaux. — Le liquide acide débarrassé de la silice, du fer et de l'alumine, et rendu alcalin par addition d'ammoniaque, traité ensuite par un léger excès d'oxalate d'ammoniaque, était porté à l'ébullition que l'on maintenait environ vingt minutes; la chaux était précipitée à l'état d'oxalate que l'on recueillait sur un filtre, on lavait et calcinaït. Lorsque la capsule de platine était refroidie, on humectait de quelques gouttes d'acide sulfurique étendu le résidu; on évaporait et on calcinaït à nouveau. La chaux passait ainsi à l'état de sulfate dont le poids multiplié par 0,41176, donnait la chaux anhydre.

Dosage de la magnésie. — La liqueur séparée de la chaux était additionnée d'ammoniaque jusqu'à réaction franchement alcaline puis mise en présence d'un excès de phosphate de soude en excès, agitée elle était laissée au repos pendant 24 heures. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien était lavé sur un filtre Berzélius avec de l'eau ammoniacale au tiers, séché, calciné et pesé à l'état de pyrophosphate de magnésie. Le poids trouvé multiplié par 0,36036, représentait la magnésie.

Dosage des alcalis (Potasse et soude). — Deux litres d'eau étaient réduits à 250 cc. Nous ajoutions un léger excès d'eau de baryte et portions à l'ébullition; toutes les bases qui pouvaient se trouver dans l'eau, étant précipitées, à l'exception de la potasse et de la soude, nous filtrions et lavions le précipité.

Dans la liqueur obtenue, nous précipitions l'excès

de baryte par le carbonate d'ammoniaque, nous faisons bouillir pour décomposer le bicarbonate de baryte qui aurait pu se former, et nous filtrons à nouveau. Après avoir acidulé le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique pur, nous l'évaporions dans une capsule de platine préalablement tarée et nous calcinions légèrement, afin d'éviter les pertes par volatilisation ou par crépitation, les alcalis étant à l'état de chlorures que nous pesions.

Nous versions alors un peu d'eau distillée chaude sur le mélange de chlorures, nous ajoutions du chlorure de platine en léger excès, et nous évaporions au B. M.

Le résidu de l'évaporation repris par un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther, était jeté sur un filtre Berzélius, desséché à 100° ; le précipité lavé avec le mélange éthéro-alcoolique jusqu'à disparition de la couleur jaune, était desséché à nouveau jusqu'à ce que le poids fût devenu fixe; nous obtenions ainsi la potasse à l'état de chloro platinate dont le poids multiplié par 0,30507, donnait le chlorure de potassium correspondant.

Le chlorure de sodium était obtenu par différence. Il était dès lors très facile d'avoir le poids de la potasse anhydre en multipliant celui du chlorure de potassium par 0,6318 et celui de la soude anhydre en multipliant par 0,5302 le poids du chlorure de sodium.

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE TOTAL

LIBRE ET DEMI-COMBINÉ

1^o *Dosage de Co^2 total.* — Nous avons dosé Co^2

total en ajoutant à un litre d'eau une solution de chlorure de baryum ammoniacal en excès.

Après 24 heures de repos, nous recueillions le précipité sur un petit filtre et après l'avoir convenablement lavé, nous le dissolvions dans HCl pur étendu. Dans cette solution, nous dosions la baryte correspondant à l'acide carbonique de l'eau, en la précipitant par un léger excès de So^4H^2 et en opérant comme pour le dosage des sulfates. Le poids de So^4Ba obtenu multiplié par 0,1888, donnait la quantité d'acide carbonique correspondante.

2° *Dosage de l'acide carbonique libre et demi-combiné.* — Pour ce dosage, nous nous sommes basé sur les principes suivants :

(A). — L'acide carbonique libre, ou à demi-combiné possède la propriété de décolorer la liqueur rouge fournie par le mélange d'eau de chaux et de solution de phtaléine du phénol.

(B). — L'action de l'eau de chaux sur l'acide carbonique libre ou à demi-combiné est complète si la réaction s'effectue en milieu alcoolique (50 % d'alcool).

Mode opératoire. — 1° Nous avons introduit dans une éprouvette de 100 cc. bouchée à l'émeri, 50 cc. d'eau distillée bouillie et complété le volume à 100 cc. avec de l'alcool à 93° récemment bouilli — Dans l'éprouvette refroidie sous un courant d'eau après addition de 10 gouttes de solution de phtaléine, nous avons versé 1 cc. d'eau de chaux (solution à 1 gr. 8 de $\text{Ca}(\text{oH})^2$ par litre), constituant un type auquel on compare le dosage suivant.

2° Nous avons introduit dans une éprouvette iden-

tique à la précédente, 50 cc. d'eau à analyser et complété le volume à 100 cc. avec de l'alcool bouilli. Dans cette solution refroidie comme précédemment et additionnée de phtaléine, nous avons versé goutte à goutte de l'eau de chaux jusqu'à coloration rouge identique à celle du type.

Le volume d'acide carbonique libre ou à demi-combiné contenu dans l'eau est en centimètres cubes par litre d'eau :

$$V = \frac{n \times 1,8 \times 22 \times 1000}{50 \times 37 \times 1,977} = n \times 10,8$$

et en poids :

$$P = n \times 10,8 \times \frac{1,971}{1000} = n \times 0,0108 \times 1,971$$

Dosage du chlore et des chlorures. — Nous avons procédé au dosage des chlorures en ajoutant à 250 cc. cubes d'eau quelques gouttes de chromate neutre de potasse au dixième, puis en versant une liqueur titrée d'azotate d'argent jusqu'à ce que le précipité ait pris une teinte faiblement rouge, due à la formation de chromate d'argent. La même opération était répétée sur le même volume d'eau distillée, pour déterminer la correction à faire subir à la première lecture,

La liqueur titrée d'argent était obtenue en faisant dissoudre 17 gr. de ce sel dans 1000 centimètres cubes d'eau distillée. Un centimètre cube de cette solution déci-normale équivalait à 0,003545 de chlore et à 0,003645 d'acide chlorhydrique.

Dosage de l'acide sulfurique et des sulfates. — Un demi-litre d'eau était réduit à 250 centimètres cubes, on acidulait à l'acide chlorhydrique pur, puis on versait peu à peu un léger excès de chlorure de baryum,

sur le liquide maintenu bouillant pendant dix minutes, afin de bien agréger le précipité; on jetait sur un filtre Berzélius, lavait et séchait, on détachait du filtre le précipité de sulfate de baryte sec, reçu sur une feuille de papier glacé, et on incinérât le filtre jusqu'à cendres grisâtres. On ajoutait ensuite le sulfate mis à part, et après avoir mouillé le tout avec quelques gouttes d'acide nitrique et sulfurique pour transformer en sulfate le sulfure qui aurait pu se former sous l'influence du charbon du filtre, on chassait l'excès d'acide en calcinant et finalement, on pesait.

Du poids du sulfate de baryte on déduisait par le calcul celui de l'acide sulfurique contenu dans l'eau en multipliant le poids trouvé par le facteur 0,4207.

Pour le dosage des acides chlorhydrique et sulfurique, il est utile d'ajouter que nous avons préalablement désulfuré l'eau en faisant barboter dans celle-ci un courant d'hydrogène pur et d'acide carbonique.

Recherche des iodures et des bromures. — Les iodures et les bromures étaient recherchés en évaporant à siccité dix litres d'eau, dans laquelle on avait mis du carbonate de potasse pur et de la potasse exempte d'iode et de brome.

Le résidu épuisé par l'alcool bouillant et les produits de l'évaporation alcoolique calcinés, étaient repris par l'eau distillée dans laquelle on recherchait l'iode et le brome d'après les procédés ordinaires.

Dosage des matières organiques. — On appelle matières organiques des eaux, tout un ensemble de principes de nature animale ou végétale, vivants ou non, qui se trouvent dans l'eau.

Ces principes peuvent provenir de matières organiques souterraines (terrain tourbeux) du contact de l'eau avec les détritux de la vie, des poussières du sol et de l'atmosphère et sont tous susceptibles d'être détruits par oxydation.

Ces matières peuvent se diviser en produits organiques d'origine végétale absorbant plus d'oxygène en milieu acide qu'en milieu alcalin, et en produits d'origine animale (urée) n'en absorbant pas plus dans un milieu que dans l'autre.

Il y avait donc lieu de doser la matière organique en milieu acide et en milieu alcalin.

L'évaluation de la matière organique repose sur le principe suivant : Si à de l'eau renfermant de la matière organique en dissolution ou en suspension, on ajoute du permanganate de potassium, la coloration violette disparaît à froid, ou plus rapidement à chaud, et fait place à un dépôt brun d'oxyde de manganèse, l'oxygène manquant ayant été absorbé par la matière organique.

1^o *Dosage en solution acide.* — 200 centimètres cubes d'eau distillée étaient portés à l'ébullition, en présence de 10 centimètres cubes d'une solution d'acide sulfurique au cinquième et 20 centimètres cubes (plus si c'était nécessaire) de liqueur de permanganate de potassium, préparée de manière à ce que un centimètre cube corresponde à 0,0001 d'oxygène ou à 0,000738 d'acide oxalique. L'ébullition était maintenue pendant dix minutes exactement; puis répétant la même opération sur 200 centimètres cubes de l'eau minérale additionnée aussi de 10 cen-

timètres cubes de SO^4H^2 au cinquième et de 20 centimètres cubes de $\text{Mn O}^4\text{K}$ portés à l'ébullition pendant 10 minutes.

Nous ramenions ensuite le plus rapidement possible la température des deux ballons aux environs de 30°C ., puis nous versions dans chacun 20 centimètres cubes d'une solution de sulfate de protoxyde de fer, préparé en dissolvant cinq grammes de sulfate ferreux ammoniacal cristallisé pur dans un litre d'eau additionnée de 20 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré.

La liqueur se décolorait, nous versions alors du $\text{Mn O}^4\text{K}$, jusqu'à l'apparition d'une légère teinte rose.

La différence entre le volume du permanganate de potasse absorbé par le ballon d'eau distillée et celui de l'eau à analyser multiplié par 5, donne en dixièmes de milligrammes le poids de l'oxygène pris au permanganate par litre d'eau.

2^o *Dosage en solution alcaline.* — Nous introduisons dans un ballon 100 centimètres cubes de l'eau à analyser, puis 200 centimètres cubes de la même eau dans un deuxième ballon, en ayant soin d'ajouter dans chacun des ballons 20 centimètres cubes de la solution de permanganate, et ensuite 20 centimètres cubes d'une solution saturée de bicarbonate de soude. Nous maintenions très exactement l'ébullition pendant dix minutes, refroidissions rapidement à 30° et ajoutions 10 centimètres cubes de la solution d'acide sulfurique au cinquième et 20 centimètres cubes de sulfate ferreux.

Nous titrions au permanganate de potasse et la différence entre les deux ballons, multipliée par 10 exprimait en dixièmes de milligrammes, le poids de l'oxygène pris au permanganate par litre.

Pour préparer la liqueur de permanganate de potassium, nous dissolvions 3 gr. 162 de ce sel dans 1.000 centimètres cubes d'eau distillée bouillie, ce qui nous donnait une liqueur correspondant à 0 gr. 0008 d'oxygène ou 0 gr. 0063 d'acide oxalique par centimètre cube.

En prenant 125 centimètres cubes de cette liqueur et en la ramenant dans un ballon jaugé à 1.000 centimètres cubes au litre, nous obtenions une solution dont chaque centimètre cube correspondait exactement à 0 gr. 0001 d'oxygène ou 0 gr. 000738 d'acide oxalique.

C'est cette solution que nous avons toujours employée dans nos analyses.

Recherche et dosage de l'ammoniaque libre ou salin. — La recherche de l'ammoniaque était faite par le procédé de Nessler.

Pour faire les dosages nous distillions 500 centimètres cubes d'eau avec du carbonate de soude pur et calciné ; nous recevions le produit de la distillation dans plusieurs tubes par fraction de 50 cent. cubes. Le contenu de chaque tube était versé dans une éprouvette jaugée à 50 centimètres cubes, additionné de 2 centimètres cubes du réactif de Nessler.

Dans une éprouvette semblable, nous opérions de la même façon c'est-à-dire, en présence de 50 centimètres cubes H^2O plus 2 centimètres cubes du

réactif Nessler ; puis à l'aide d'une burette divisée en dixièmes de centimètre cube, nous introduisons une solution composée de 0,213 de chlorhydrate d'ammoniaque et de 1.000 centimètres cubes d'eau distillée pure. Le titre de cette solution étant de 0,001 d'ammoniaque, nous versions de cette solution jusqu'à ce que les teintes fussent les mêmes dans les deux tubes. Nous n'avons obtenu de changement que dans le 1^{er} tube et nous n'avons pu caractériser dans toutes nos opérations que des traces d'ammoniaque.

Le réactif de Nessler employé était obtenu en dissolvant 40 grammes d'iodure de potassium dans 100 centimètres cubes d'eau chaude, puis en ajoutant à l'ébullition du bi-iodure de mercure jusqu'à saturation complète. Après refroidissement, on diluait avec 400 centimètres cubes d'eau distillée, on laissait au repos pendant 48 heures. On versait ensuite, 750 centimètres cubes de lessive de soude concentrée et pure, on filtrait jusqu'à clarification complète.

Recherche du lithium. — Dix litres d'eau étaient débarrassés de la chaux, les sels alcalins transformés en chlorures étaient évaporés à sec repris par l'alcool et les résidus de la solution alcoolique examinés au spectroscope. Le spectre a été caractérisé par une raie rouge très brillante et une raie plus faible vers le jaune.

Dans le dosage l'extrait alcoolique était repris une deuxième fois par l'alcool absolu éthéré, le chlorure de lithium plus ou moins pur à cause de la présence d'un peu de sodium ou de magnésium était

additionné de phosphate disodique et de carbonate de soude, évaporé à sec et repris par de l'eau ammoniacale ; le résidu très faible ainsi obtenu n'a jamais pu être dosé.

Recherche de l'arsenic. — La recherche de l'arsenic effectuée sur le produit de l'évaporation de 10 litres d'eau en solution chlorhydrique, nous a permis de caractériser au moyen de l'appareil de Marsh des traces de ce métalloïde.

Recherche du bore. — Le bore était recherché dans une solution très concentrée provenant de l'évaporation de 10 litres d'eau, dans laquelle on avait précipité la chaux.

Le liquide ainsi obtenu était précipité par le sulfate de magnésie ammoniacal ; le bore était mis en évidence par du borate de méthyle volatil qui donnait une flamme colorée en vert émeraude.

Recherche des nitrites et des nitrates. — Les recherches des nitrites et des nitrates, successivement effectuées par les réactifs de Trommsdorff et sulfo-phénique, ne nous ont jamais permis de déceler la moindre trace de ces corps.

C'est en procédant avec le plus grand soin aux opérations que nous venons de décrire, que nous avons pu obtenir les résultats suivants :

Eléments minéralisateurs de la source des Etuves

Les résultats sont exprimés en grammes et par litre.

Sels ammoniacaux	traces
Nitrites	0

Nitrates.....	0
Résidu fixe à 110.....	4,625
Silice.....	0,0182
Oxydes de fer.....	0,0083
Alumine.....	0,0010
Acide phosphorique.....	traces
Chaux.....	0,362
Magnésie.....	0,129
Potasse.....	0,082
Soude.....	1,617
Acide sulfurique en SO ³	1,053
Acide chlorhydrique.....	1,5184
Iode.....	traces
Brôme.....	traces
Arsenic.....	présence
Acide borique.....	traces
Lithine.....	traces
Acide carbonique total.....	0,1916
Acide carbonique libre et demi-combiné.....	0,1770
Sulfure de calcium.....	0,0014
Hydrogène sulfuré.....	0,0003
Hyposulfites de Na.....	traces
Matière organique { Sol. acide.....	0,000750
en oxygène..... { Sol. alcaline.....	0,000250

Eléments minéralisateurs de la source Saint-Gilles

Sels ammoniacaux.....	traces
Nitrites.....	0
Nitrates.....	0
Résidu fixe à 110°.....	4,448
Silice.....	0,0148
Oxydes de fer.....	0,0071
Alumine.....	0,0009
Acide phosphorique.....	traces

Chaux.....	0,364
Magnésie.....	0,117
Potasse.....	0,0324
Soude.....	1,4298
Acide sulfurique en SO^3	1,027
Acide chlorhydrique en HCl	1,5207
Iode.....	traces
Brôme.....	traces
Arsenic.....	présence
Acide borique.....	traces
Lithine.....	traces
Acide carbonique total.....	0,1755
Acide carbonique demi-combiné et libre.....	0,1503
Sulfure de calcium.....	0,0002
Hydrogène sulfuré.....	0,0001
Hyposulfite de Na.....	0,0017
Matière organique	{ Sol. acide..... 0,000750
en oxygène.....	
	{ Sol. alcaline..... 0,000250

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE BACTÉRIOLOGIQUE DES EAUX THERMO-MINÉRALES DE DIGNE

De la matière organique et organisée contenue dans les eaux Glairine, Sulfuraires.

Dans le chapitre où nous avons fait l'historique chimique des eaux de Digne, nous avons, en citant les analyses des divers auteurs, parlé d'une substance organique que Laurens rapprochait des matières animales (1812). Cette matière organique que l'on rencontre dans nos eaux thermo-minérales se présente sous deux aspects différents, l'une morte glairine ; l'autre vivante sulfuraires.

Glairine. — Les divers observateurs qui l'ont étudiée dans différentes stations sulfureuses et plus spécialement dans les eaux des Pyrénées, l'ont appelée les uns matière grasse, glaires (Bordeux), glai-

rine (Anglada-Bouis), géline (Aulagnier), d'autres l'ont désignées sous le nom de Barégine (Longchamps), Pyrénéine (Fontan); d'autres encore ont proposé les noms de sulfurose (Lambron), ou de sulfhurydrine (Cazin).

Quoi qu'il en soit, quel que soit le nom que l'on veuille donner à cette substance, nous croyons que celui de glairine a l'avantage, tout en indiquant l'état spécial de cette matière, d'être plus général que celui de barégine par exemple, qui semble en faire un produit particulier des sources de Barèges.

Fontan, dans son traité sur les eaux minérales des Pyrénées reconnaît dans ce corps complexe une partie organique azotée, amorphe que nous avons mentionnée précédemment, l'autre organisée qu'il appelait sulfurine.

Le Docteur Lambron dans son travail sur les eaux de Luchon retrouve à côté de cette barégine ou glairine un corps propre aux eaux des Pyrénées qui serait en dissolution.

Filhol en 1853 étudie ces mêmes corps et définit la sulfuraire comme une confève, sans toutefois la confondre avec la glairine.

Deux ans plus tard, Cazin admet trois espèces de matières organiques outre la sulfuraire de Fontan.

1^o Une sulfhydrine (correspondant à la sulfurose dissoute de Lambron).

2^o Une sulfo-mucose (glairine d'Anglada);

3^o Une sulfo-diptérie (glairine membraneuse du même auteur).

A Digne, c'est au milieu, quelquefois moins rare-

ment à l'extérieur de l'eau des sources, accolée aux parois des rigoles naturelles et des tuyaux, qu'on rencontre le plus souvent la glairine, elle a l'aspect de gelée animale, transparente comme hyaline, très souvent incolore, et examinée au microscope elle ne laisse découvrir aucune trace d'organisation.

Sa couleur est variable suivant les endroits où nous l'avons prélevée ; elle est quelquefois jaunâtre, demi-transparente, et parfois brune ou noire, colorations qui sont dues à du sulfure de fer précipité par la matière organique quand celle-ci commence à s'altérer.

Son odeur au moment où on la recueille se confond avec celle de l'eau sulfureuse, mais change très rapidement de caractère, devient repoussante et rappelle alors l'odeur des matières en putréfaction.

Au point de vue chimique ces matières organiques sont intéressantes ; étudiées par Bouis, leur composition fut établie par M. Wilm et dans les travaux récents de M. P. Carles, effectués sur la glairine des eaux de Cauterets, de Bagnères-de-Luchon et d'Ax-les-Thermes, on trouve associés au sulfure de fer, les sulfures d'autres métaux communs, d'arsenic, d'antimoine, de cuivre, de plomb et de zinc.

L'examen chimique de la glairine de Digne, ou mieux des dépôts formés par les eaux de nature sulfurée calcique, ne nous conduit pas au même résultat.

Dans les essais qui vont suivre nous nous sommes efforcés de rechercher sa composition. A cet effet la substance recueillie sur un filtre et essorée à la

trompe à eau a été placée dans une capsule tarée et portée à l'étuve à 50° C., pesée après refroidissement et séjour au-dessus de l'acide sulfurique; le poids obtenu était celui de la matière fixe. Après traitement par le sulfure de carbone qui servait à doser le soufre, la matière épuisée était portée à l'ébullition et évaporée au B.M. avec 5 o/o d'acide azotique et aiguisée vers la fin de l'opération d'un peu d'acide chlorhydrique; le résidu convenablement dilué avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique était traité par l'hydrogène sulfuré; le léger précipité marron foncé obtenu était recueilli sur un filtre, épuisé par le sulfure de carbone pour enlever le soufre provenant de H^2S en solution acide, et dans le résidu repris par l'acide azotique on recherchait le plomb, le cuivre, etc...; le résultat négatif nous a montré que le dépôt formé après traitement par H^2S , n'était autre chose que de l'oxysulfure de fer que nous avons parfaitement caractérisé par les procédés ordinaires.

Nous avons dit que cette glairine pouvait se trouver soit accolée aux parois des rigoles et des tuyaux, soit rarement au-dessus de l'eau; étudiée dans ces deux cas, elle ne présente pas la même composition; celle qui se trouve à la surface de l'eau des Etuves diffère de celle des rigoles, tandis que les premières retiennent dans leur enchevêtrement de grandes quantités de matière organisée (beggia-toa) et de nombreux cristaux de sulfate de chaux, les deuxièmes ne retiennent que très peu de sulfate de chaux et beaucoup de thiotrix.

Desséchées dans le vide, ces matières forment une

masse très dure et facile à pulvériser; elles dégagent en brûlant de l'acide sulfureux et répandent une odeur de corne brûlée. Débarrassées du soufre par le sulfure de carbone, elles offrent les caractères d'une matière protéique sans présenter la même composition.

L'analyse chimique nous a permis de leur attribuer la composition suivante moyenne o/o.

GLAIRINE			
ETUVES		RIGOLÉS	
Silice.....	16g75	Silice.	16g10
Oxyde ferrique	3 45	Oxyde ferrique.....	5 47
Phosphate tricalcique....	1 72	Phosphate tricalcique...	1 37
Alumine.....	traces	Alumine.....	traces
Sulfate de chaux.....	14 92	Sulfate de chaux.....	3 50
Soufre libre	33 28	Soufre libre.....	37 24
Matière organique azotée.	30 18	Matière organique azotée	36 58
Iode organique.....	traces	Iode organique	0 00033
Arsenic.....	Néant	Arsenic	Néant
Antimoine.....	—	Antimoine.....	—
Plomb	—	Plomb.....	—
Cuivre.....	—	Cuivre.....	—
Zinc.....	—	Zinc.....	—

L'analyse organique déduction faite des cendres, a fourni les résultats suivants % :

ETUVES		RIGOLÉS	
Carbone	45 20	Carbone	47 32
Hydrogène	7 17	Hydrogène.....	7 29
Azote	4 92	Azote.....	6 73

MATIÈRE ORGANISÉE SULFURAIES. — SULFO-BACTÉRIES BEGGIATOA. — THIOTRIX

A côté de la matière glaireuse dont nous venons de parler, il existe des filaments fins, rigides et doués de mouvements oscillatoires qui ne sont autre chose que les sulfuraires décrites par Fontan.

Ces organismes, qui ont tout d'abord été signalés dans les eaux thermales sulfureuses, peuvent se trouver dans les résidus des fabriques ou en général dans les eaux stagnantes ou salées qui dégagent une odeur de H^2S (1).

C'est surtout au voisinage du point d'émergence des sources sulfureuses que l'on observe la présence de ces organismes, dont les colonies forment des touffes organisées qui se reproduisent sans cesse quand on les enlève. Classées d'abord dans la famille des beggiatoacées, tribu des oscillariées, à cause de certains caractères qui les rapprochent de ces algues

(1) Winogradski :

et les font placer dans le groupe des Nostocs (Schizophycées), elles peuvent être rangées de préférence dans la classe des champignons ferments qui les séparent des algues par l'absence de chlorophyle et des bactéries proprement dites par leur mode de reproduction.

Bordeu disait en 1746 que : « Il y aurait beaucoup de recherches à faire par rapport à ces glaires », et que : « Le temps nous apprendrait beaucoup ».

C'est *Vauquelin* et *Laurens* (1812) qui les ont caractérisées : celui-ci en les rapprochant du règne animal, celui-là en les qualifiant de matière animale.

Après Longchamps et Turpin, Fontan s'exprimait ainsi à leur sujet (1) :

« Végétal confervoïde formé de filaments très ténus et dont la longueur varie de 2 millimètres à plusieurs centimètres. Les filaments sont formés d'un simple tube très transparent, cylindrique sur toute son étendue, arrondi à son extrémité, sans aucune cloison apparente dans son intérieur qui est complètement garni de globules arrondis très réfringents ».

Les conditions de production et de vie des sulfuraires sont les suivantes :

- 1^o Température inférieure à 50° C.
- 2^o Présence de l'hydrogène sulfuré libre ou combiné.
- 3^o Présence d'une substance azotée dans l'eau.
- 4^o Contact de l'air.

Cramer (1870) et ensuite Cohn (1875) démontrè-

(1) Eaux d'Enghien. Emile Hallé.

rent successivement que les globules arrondis très réfringents de Fontan sont des grains de soufre à l'état cristallin qui garnissent le protoplasma de ces organismes, et Cohn ajoutait que la présence de ce soufre était une conséquence de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré.

C'est peu après en 1877, en même temps que Cohn et Lothar-Meyer, qu'un de nos compatriotes M. Planchud, pharmacien à Forcalquier, dans un remarquable mémoire a démontré que c'était exclusivement aux sulfuraires vivantes que les eaux chargées de sulfate de chaux devaient leur transformation en sulfure.

Dans quatre ballons il introduisait du lignite et autres détritits végétaux, dans douze autres ballons il mettait des sulfuraires préalablement lavées à l'eau distillée. Tous ces ballons furent remplis avec une solution de sulfate calcique et divisés en deux lots ; les contenus de l'un furent portés à l'ébullition, ceux du second lot conservé à la température ordinaire, après un temps suffisant, seuls ces derniers contenaient de l'hydrogène sulfuré.

Il paraissait donc démontré que la sulfuration de ces eaux était la conséquence de la transformation du sulfate de chaux en hydrogène sulfuré libre et en sulfure de calcium, dû à la vie d'une sulfuraire, et qu'en l'absence de la *beggiatoacée* la production de ce gaz et de ce sulfure n'avait pas lieu.

En 1882, Olivier et Etard arrivèrent aux mêmes conclusions en faisant produire aux sulfuraires du

sulfocyanate d'ammoniaque et arrivèrent aux conclusions suivantes :

1^o Si l'on cultive les *beggiatoa* dans des solutions de SO^4Ca , elles se chargent de granulations de soufre, en même temps elles dégagent H^2S ; le soufre paraît provenir du sulfate calcique.

2^o Si l'on cultive les *beggiatoa* dans des liquides privés de sulfate, elles abandonnent du soufre, vivent aux dépens de la réserve accumulée dans la cellule protoplasmique.

3^o Dans l'eau distillée, elles dégagent un gaz composé de volumes égaux de CO^2 et H^2S .

Toutes ces idées furent rejetées par Sergins Wino-gradski qui fit très justement des *beggiatoacées* des sulfo-bactéries et montra que les espèces cultivées par MM. Plauchud et Olivier étaient impures.

D'après cet auteur, les *beggiatoa* ne sont plus les producteurs mais bien les agents destructeurs de l'hydrogène sulfuré, vivant en parasite dans les eaux sulfureuses, si la température et le milieu le permettent ces micro-organismes décomposent H^2S par oxydation en présence de l'oxygène de l'air, ce qui en fait des aérobies capables de favoriser la réaction suivante :



Le soufre ainsi formé se fixe dans leur phytoblaste et est rejeté ensuite à l'état d'acide sulfurique qui se combine aux bases pour donner des sulfates,

Il reste à expliquer l'origine des sulfures ; comme nous l'avons dit dans un chapitre précédent, l'origine en est microbienne ; c'est à la fermentation de la

cellulose ou d'un hydrate de carbone transformé en milieu alcalin et anaérobie que les sulfates doivent d'être décomposés, ou encore dans les couches ligniteuses du sol par l'action sur $\text{So}^4 \text{Ca}$ du formène qui prend naissance dans la fermentation lente des débris végétaux.

Winogradski entreprit une série de recherches sur les sulfuraires; ses expériences très précises et très rigoureusement conduites montrent :

1^o Que conservées dans une atmosphère renfermant une petite quantité d'hydrogène sulfuré, les *beggiatoa* se remplissent de granules de soufre.

2^o Qu'ils se vident très rapidement de ces mêmes granules, lorsqu'on les met dans l'eau de source exposée à l'air.

3^o Que dans une eau chargée de gypse ils se comportent exactement comme dans l'eau pure; qu'ils commencent par y perdre leur soufre, puis s'y segmentent, ce qui est un signe de souffrance et finissent par y périr.

4^o Que si dans la culture faite dans une eau séléniteuse il y a quelque part un phénomène de putréfaction, dû aux impuretés vivantes et mortes dont on sépare difficilement les *beggiatoa*, les filaments vivants peuvent très bien ne pas perdre leur soufre ou en reprendre s'ils l'ont perdu, et s'allonger lentement comme ils le font lorsqu'ils ont rencontré de bonnes conditions d'existence, mais c'est que la putréfaction survenue sur un point de la culture ou de la préparation fournit de l'hydrogène sulfuré que le *beggiatoa* oxyde.

5° On trouve des sulfo-bactéries dans presque toutes les eaux sulfureuses. Certaines ne contiennent que des beggiatoa blancs et des thiotrix. Mais toutes les fois qu'on a affaire à des bactéries colorées, les espèces sont très nombreuses.

Ces sulfo-bactéries que l'on désigne plus généralement sous le nom de thio-bactéries à cause des granules de soufre qui se trouvent emmagasinés dans leur protoplasma peuvent être soit incolores (beggiatoacées) dont les représentants sont :

Les thiotrix nivea, thiotrix tenuissima étudiés par Winogradski (1), les beggiatoa alba et le beggiatoa leptomitiformis décrits par Trévisan (2).

Soit colorées en rouge, en rose ou en violet par des pigments spéciaux analogues à la bactério purpurine, tels les thiocystis violacea, la thiosarcina rosea, le chromatum Okenii, le monas vinosum, etc... étudiés par Winogradski, Ehrenberg et Miyoski (3).

Winogradski s'appuyant sur le fait qu'une bactérie en présence de H^2S a toujours la même grosseur, tandis que sa longueur s'accroît très rapidement, a classé celles-ci d'après leur diamètre, contrairement à la classification de certains auteurs qui les rangeaient suivant le nombre de grains de soufre contenus dans leur protoplasma.

(1) Winogradski : *Beitrage zur morphologie und phrsiologie der Bateriaen*, Heft. I. Schwefelbactèrien 1888, p. 39, 40, 65.

(2) Trévisan : *Flora Eugonea*, p. 56.

(3) Miyoski : *Journal of the collège, of science*, imp. Université, Tokio, 1897.

Sa classification est la suivante :

BEGGIATOA

Diamètre	jusqu'à 1μ	=	Beggiatoa minima
—	de 1μ à 2μ , 5 . . .	=	— media
—	de 2μ , 5 à 4μ . . .	=	— alba
—	de 4μ à 5μ , 5 . . .	=	— major

THIOTRIX

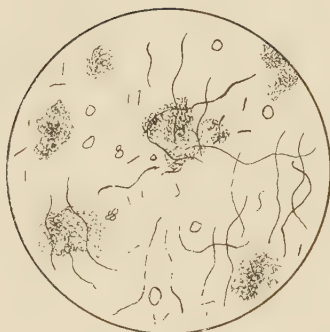
Diamètre inférieur à 1μ ..	=	thiotrix tenuissima
— égal à 1μ	=	thiotrix tenuis
Diamètre	$\left\{ \begin{array}{l} \text{à la base } 2\mu \text{ à } 2\mu,5 \\ \text{au milieu } 1\mu,7 \\ \text{à la pointe } 1\mu,4 \text{ à } 1\mu,5 \end{array} \right\}$	= thiotrix nivea.

Les bactéries que l'on rencontre en très grande abondance à la surface de l'eau de la source des Etuves, sont représentées par des beggiatoa caractérisés par de longs filaments incolores, le plus souvent fragmentés (Figures 1, 4 et 5), leur protoplasma renferme de très nombreuses granulations de soufre (Fig. 3). Ces filaments sont formés par des articles peu distincts qui sont rendus visibles par l'aniline ou en chauffant le micro-organisme dans la glycérine qui a la propriété de dissoudre les granules surtout en présence du sulfite de soude (Fig. 4)

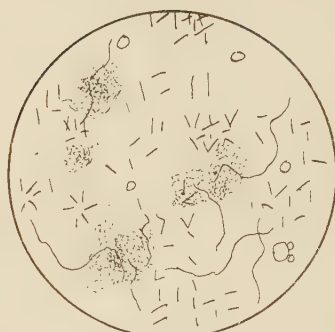
Ces sulfo-bactéries ont des mouvements à peine perceptibles, leur diamètre varie de 1μ . à 1μ , 5 et les plus longs filaments n'atteignent jamais un centimètre. Nous rapprocherons leur étude de celle des bactéries des sources St-Henri et St-Augustin.

Nos principales recherches ont été faites dans l'eau des sources Saint-Augustin et Saint-Henri, qui contiennent les plus beaux thiotrix de la station en

1



2



3



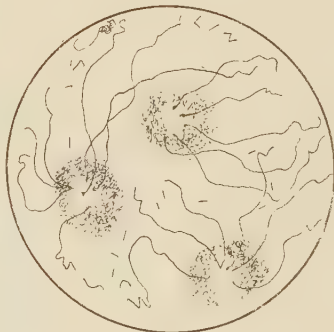
4



5



6



même temps que les plus gros *beggiatoa*. La source Saint-Henri nous a fourni les espèces les plus exagérées, et cela sans aucun doute à cause du principe sulfureux qui est en cet endroit en plus grande quantité.

C'est toujours accolés aux parois des tuyaux que nous avons observé les *thiotrix*, dont les formes affectent des allures singulières et très éloignées du type des *beggiatoa*; tandis que ceux-ci se présentent sous la forme de longs filaments libres doués de mouvements très brusques, à cloisons visibles; les *thiotrix* au contraire sont caractérisés par des filaments courts, irréguliers, sans mouvements et sans cloisons apparentes; munis à l'une de leurs extrémités d'une gaine gélatineuse qui leur permet de s'attacher aux parois des corps qu'ils rencontrent, ils forment des touffes à aspects glaireux qui se confondent avec la glairine (fig. 5 et 6).

Nous avons retrouvé dans Saint-Henri des *thiotrix* dont le diamètre atteignait $2\ \mu\ 5$ et des *beggiatoa* de plus de un centimètre de longueur sur $4\ \mu$ de diamètre. Les échantillons que nous avons essayé de cultiver en différents milieux nous ont permis d'étudier le mode de vie de chacune de ces espèces.

Les *thiotrix* étaient recueillis directement dans les tuyaux et les *beggiatoa* étaient retenus par des ficelles que nous avons le soin de tendre dans les baignoires à partir de la conduite et cela pendant 24 heures.

Leur étude était rendue difficile à cause de la

rapidité avec laquelle ces micro-organismes se désagrègent et meurent.

Dès le début, c'est-à-dire au moment où on les retirait de l'eau de la source, les *beggiatoa* étaient doués de mouvements oscillatoires et leur protoplasma présentait de nombreuses granulations de soufre, peu à peu et cela en quelques heures, leurs mouvements devenaient de plus en plus imperceptibles, pour être nuls au bout de 48 heures ; pendant ce temps les granulations de soufre disparaissaient presque complètement.

Dans les mêmes conditions, les *thiotrix* immobiles, étaient gorgés de grains de soufre qui disparaissaient en vingt-quatre heures.

Le *beggiatoa* ou le *thiotrix* presque complètement débarrassé de son soufre, se gorgeait rapidement de granulations quand on le mettait en contact d'une eau légèrement sulfureuse. Toujours nous avons constaté ce fait, et grâce à cette observation, qui avait du reste été faite par Winogradski, nous avons pu comme lui étudier, mais rarement, sur une lame de microscope les cultures que nous ensemencions avec une goutte d'eau très légèrement sulfureuse.

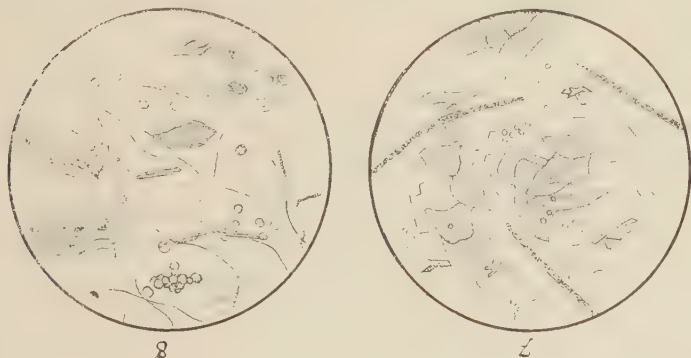
Nous avons essayé de les cultiver successivement dans une eau chargée soit de sulfate de chaux, soit de sulfate de fer, soit même de sulfate de cuivre. Les bactéries très soigneusement lavées à l'eau distillée se sont comportées dans ces différents milieux comme dans l'eau pure ; elles ont tout d'abord perdu leurs grains de soufre et sont mortes.

Nous avons au contraire toujours obtenu des

résultats, chaque fois que nous avons introduit des germes étrangers ; toutes les fois qu'il y avait un phénomène de putréfaction dû aux impuretés vivantes et à la glairine.

C'est ainsi que les eaux chargées de sulfate de chaux, de sulfate de fer, de sulfate de cuivre, favorisaient le développement des sulfo-bactéries, quand nous introduisions dans chacun des milieux un morceau de la ficelle qui avait servi à retenir les *beggiatoa* et quelques thiotrix. Il y avait dans ce cas formation de H^2S provenant de la décomposition de la matière organique azotée sous l'action des agents de la putréfaction qui était favorable au développement de ces microorganismes.

Les plus belles cultures ont été obtenues dans des ballons contenant de la glairine et dans lesquels nous avons introduit une petite quantité de sulfate de chaux (fig. 2, 7 et 8).



Chaque fois que nous avons pris les précautions nécessaires pour avoir une culture exempte de tout germe, c'est-à-dire que nous avons parfaitement

lavé nos bactéries avec de l'eau distillée stérilisée; il nous a été matériellement impossible d'arriver à un résultat, les bactéries que nous placions à la surface de notre liquide, gagnaient le fond du vase et se désagrégeaient.

C'est ce qui explique l'erreur théorique commise par tous ceux qui ont fait de ces bactéries les agents réducteurs des sulfates, car pratiquement il est presque impossible d'obtenir des cultures pures.

Dans la source Saint-Augustin on rencontre des thiotrix d'un diamètre variant de 1 μ . à 2 μ . et des beggiatoa de 1 μ . à 2 μ . 5.

Notons surtout la présence dans les deux sources, Saint-Henri et Saint-Augustin de nombreux infusoires, d'anguillules et de quelques champignons.

La source Saint-Gilles n'est pas riche en bactéries, les beggiatoa sont seuls représentés et encore sont-ils très petits, leur diamètre ne dépassant jamais 1 μ . 5. Leur type ressemble à celui de la source des Etuves.

Dans toutes les autres sources nous avons surtout caractérisé les beggiatoa de 1 μ . de diamètre sans rencontrer un seul thiotrix.

En résumé, c'est surtout le beggiatoa minima qui domine dans les sources thermo-minérales de Digne, sauf dans les deux sources Saint-Augustin et Saint-Henri, où nous avons retrouvé les beggiatoa media et alba.

Quant aux thiotrix qui ne figurent que dans ces deux dernières, nous les rapprocherons des thiotrix nivea de la classification de Winogradski.

CONCLUSIONS

Des résultats que nous venons d'exposer nous croyons pouvoir en tirer les conclusions suivantes :

1^o Les eaux minérales de Digne sont des eaux sulfhydriquées sulfurées, minéralisées à l'origine par du sulfure de calcium provenant de la réduction du sulfate calcique.

2^o Le sulfure de calcium et l'hydrogène sulfuré sont dans ces eaux éminemment altérables. La proportion de l'un et de l'autre de ces composés dépend de la durée au contact de l'air.

3^o Sous des influences encore imparfaitement déterminées, le principe sulfuré se transforme rapidement même dans les conduites.

4^o Ce sont des eaux sulfureuses : Chloro-bromo-iodurées avec présence d'arsenic.

5° La température moyenne des diverses sources comprise entre 35° C. et 42°, 7' est variable d'une année à l'autre.

6° Les eaux de Digne contiennent divers micro-organismes parmi lesquels nous distinguons les *beggiatoa minima, media* et *alba*, et les thiotrix *nivea*.

Le Président de la Thèse,

L. HUGOUNENQ.

Vu :

Le Doyen,

L. HUGOUNENQ.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 8 décembre 1908.

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université

P. JOUBIN.

BIBLIOGRAPHIE

- J. ARNOUX. — Etude historique sur les bains thermaux de Digne, 1886.
- A. BOURSIER. — Annales historiques des Basses-Alpes, tome IV, 1842.
- ETARD et OLIVIER. — *Compt. R. Académie des Sciences*, 1882.
- DE LAPPARENT. — Traité de géologie.
- LAURENS. — Analyse chimique des eaux minérales de Digne, 1812.
- Dr TAVAN DE LAUTARET. — Les merveilles des bains naturels et des étuves naturelles de la ville de Digne en Provence, 1620.
- P. MARTIN. — *Bulletin de la Société scientifique et littéraire des Basses-Alpes*, 1899-1900.
- P. MIQUEL et CAMBIER. — Traité de Bactériologie pure et appliquée à la médecine et à l'hygiène.
- PLAUCHUD. — *Compte R. Académie des Sciences*, 1877.
- Dr REBORY. — Rapport sur les eaux de Digne. Conseil d'hygiène, 1879.

SCIPION GRAS. — Statistique minéralogique des Basses-Alpes, 1840.

WINOGRADSKI. — Beiträge zur morphologie und physiologie der bacterien, Heft. I, Schwefelbacterien, 1888.

D^r YVAN. — Eaux minérales de Digne. Annuaire des Basses-Alpes, 1834.

J. BLANC. — Les bains de Digne. Etude sur la restauration de l'établissement thermal, 1907.

